


Deposition of high-polish level copper coatings from acid baths

Publication number: DE1218247
Publication date: 1966-06-02
Inventor: KAEPEL DIPL-CHEM DR MARIO
Applicant: RIEDEL & CO
Classification:
- **international:** C07D213/75; C25D3/38; C07D213/00; C25D3/38;
- **European:** C07D213/75D3; C25D3/38
Application number: DE1960R028124 19600609
Priority number(s): DE1960R028124 19600609

Also published as:

 GB985316 (A)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE1218247

Abstract of corresponding document: **GB985316**

Copper plating baths, especially for plating machined metal surfaces, are improved by adding to the acid bath water-insoluble levelling agents containing in the molecule C=S and aryl groups in the ratio 1:1, said groups being connected by one or more C or hetero atoms preferably in a ring system. The compounds may be added as a solution in an alcohol or ketone. Examples are: thiosemicarbazones of aromatic aldehydes, aryl derivatives of thiocarbohydrazides, 3-methyl benzthiazoline-2-thione, 3-methyl benzimidazoline-2-thione, thio-uram mono- and polysulphide, di-xanthogen mono- and polysulphide, and hydrazine-dithiodicarboxamide. These may be added derivatives of sulphones and sulfoxides, e.g. N:N bis (b -oxyethyl) dithiocarbamidic acid-b -methyl sulphonyl ethyl ester. Other additions include addition products of ethylene oxide and aliphatic alcohols of 8-16 C atoms, or wetting agents.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



AUSLEGESCHRIFT

1218 247

Int. Cl.:

C 23 b

Deutsche Kl.: 48 a - 5/20

Nummer: 1 218 247

Aktenzeichen: R 28124 VI b/48 a

Anmeldetag: 9. Juni 1960

Auslegetag: 2. Juni 1966

1

Im Laufe der letzten Jahre ist auf dem Gebiet der sauren Glanzverkupferung eine Anzahl von Verfahren unter Patentschutz gestellt worden, wobei zunächst die Abscheidung glänzender Niederschläge im Vordergrund des Interesses stand.

Bald zeigte es sich jedoch, daß es mit manchen Elektrolyten möglich war, gekoppelt mit mehr oder weniger ausgeprägten Glanzeffekten, Unebenheiten des Grundmaterials, wie sie von der mechanischen Vorbehandlung herrühren, in gewissem Umfang zu glätten.

Hiermit wird ein für die Praxis sehr interessantes Ziel aufgezeigt, nämlich durch den Einsatz geeigneter Elektrolyte der metallischen Oberfläche ein derartiges Maß an Glanz und Glätte zu geben, daß auf die kostspielige nachträgliche mechanische Bearbeitung des galvanisierten Gutes verzichtet werden kann.

Bei den bisher geschützten Verfahren entfaltet sich die einebnende Wirkung meistens nur in einem schmalen Bereich, der besonders bei höheren Stromdichten liegt. Außerdem sind beträchtliche Schichtdicken aufzutragen, um Rauigkeiten, die durch einen Feinschliff erzeugt sind, zum Verschwinden zu bringen. Nach dem deutschen Patent 940 860 wurden Rohre bei 8 A/dm² über 20 Minuten vercupfert. Mit der erzielten Schichtdicke von 32 My waren die Rauigkeiten eines Feinschliffs noch nicht ganz verschwunden. Nach dem deutschen Patent 962 129 werden bezüglich der einebnenden Wirkung der Kupferniederschläge keine besseren Ergebnisse erzielt. Die bisher verwendeten Einebner haben oft den Nachteil, eine Glanzverminderung des Niederschlages zu bewirken, die die Ausgangsstufe einer gewissen Griefigkeit darstellt. Dadurch ist die Brauchbarkeit der Niederschläge bei den mannigfaltigen Arbeitsbedingungen eines sauren Kupferelektrolyten unter gewissen Bedingungen gefährdet.

Dem Verfahren mit den erfindungsgemäßen Substanzen haften die oben beschriebenen Nachteile der Labilität des Elektrolyten, der mangelnden Einebnung über den gesamten Stromdichtebereich und der nachteiligen Beeinflussung des Glanzes durch den Einebner nicht an. Es wurden Teile mit einem 240er-Schliff bearbeitet und mit Schichtdicken von 5, 10, 15 und 20 My versehen. Bei einer Schichtdicke von 15 My waren die durch den Schliff erzeugten Unebenheiten vollkommen verschwunden. Die Glättung erfolgte bei Stromdichten von 0,5 bis 10 A/dm², so daß auch stark profilierte Teile, wie sie in der Industrie anfallen, nach der Verkupferung ohne Zwischenpolitur sofort glanzvernickelt werden können.

In vielen Fällen finden bisher Derivate des Thioharnstoffs Verwendung, die noch mit weiteren Substanzen kombiniert werden. Hier werden vor allem

Saures galvanisches Kupferbad

Anmelder:

Riedel & Co., Bielefeld, Wiesenstr. 23

Als Erfinder benannt:

Dipl.-Chem. Dr. Mario Käppel,

Jöllenneck bei Bielefeld

2

verschiedene Typen von organischen Farbstoffen mit heterozyklischem Aufbau einschließlich der Isoform, aromatische Verbindungen sowie heterozyklische Stickstoffverbindungen, aber auch mehrwertige Alkohole geschützt.

Besonders ausführlich wird auch eine große Gruppe organischer Schwefelverbindungen beschrieben, die sich durch das Auftreten der wasserlöslich machenden SO₃H-Gruppe, der — PO(OH)₂— oder der — COOH-Gruppe auszeichnen. Daneben sind auch heterozyklische Schwefelverbindungen sowie aromatische Sulfide, Disulfide und Sulfoxyde, die in manchen Fällen auch sulfuriert sind, bekanntgeworden.

Zwar sind im Stand der Technik cyanidische Kupferbäder mit Verbindungen vorgeschlagen worden, die im Molekül C = S-Gruppen im Verhältnis 1 : 1 enthalten und die durch ein Heteroatom voneinander getrennt sind. Als Beispiel werden Thiurammonosulfide genannt sowie alkylierte Derivate wie Tetramethylthiuramsulfid. Das Vorliegen der C = S-Gruppen neben einem Arylrest oder Aralkylrest im Sinne der Erfindung ist nicht als wesentlich erkannt worden.

In der Patenliteratur wurde ferner bisher meist ein sehr großer Wert auf die Feststellung gelegt, daß gerade gut wasserlösliche Verbindungen zur Erzielung besonderer Effekte bei der Abscheidung der Kupferüberzüge geeignet seien.

Die Untersuchung des neuen Bades erbrachte nun gerade den nach dem Stand der Technik überraschenden Befund, daß in Wasser fast unlösliche Verbindungen im Hinblick auf Glanz und Einebnung hervorragende Ergebnisse liefern, sowohl was die Intensität der Effekte an sich als auch was den Stromdichtebereich anbelangt, in dem die Wirkungen auftreten.

Nach diesen Messungen reicht der Bereich herab bis unter 0,5 A/dm²; weiterhin wurde beobachtet, daß Versuchsbleche, deren Oberfläche eine mittlere Rauhtiefe von 0,25 My aufwies, bei einer Kupferabscheidung mit 0,5 A/dm² und einer Warenbewegung von 5 m/Min. bei nur 5 My Auflage für das Auge vollkommen eingeebnet waren. Die obere Grenze des

Stromdichtebereiches, in dem ein hoher Spiegelglanz zusammen mit hervorragender Einebnung auftritt, liegt bei 10 A/dm².

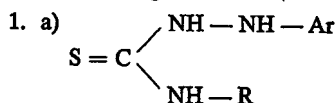
Substanzen, die den beschriebenen hohen Glanz- und Einebnungseffekt hervorrufen, weisen im Molekül C = S-Gruppen und Aryl- oder Alkylreste auf, die im Verhältnis 1 : 1 vorliegen, mit Ausnahme von arylsubstituierten Thioharnstoffen und am Stickstoffatom arylsubstituierten Rhodaninen. Diese beiden Gruppen sind durch aneinandergebundene oder auch Bestandteile eines Ringsystems bildende Heteroatome getrennt. Sie zeichnen sich also durchweg durch den Gehalt eines aromatischen Ringsystems aus, das keine ausgesprochen hydrophilen Gruppen trägt und in erster Linie für die obenerwähnte niedrige Löslichkeit in wäßrigen Medien verantwortlich ist.

Eine direkte Überführung der Substanzen in das wäßrige Medium scheint oft überhaupt nicht möglich zu sein, so daß man streng genommen von unlöslichen Verbindungen sprechen müßte; jedoch kann man sie durch Auflösen in einem organischen Lösungsmittel, z. B. einem Alkohol oder Keton, in die wäßrige Phase überführen, aus der dann ein Ausfallen bei den angewandten Konzentrationen nicht zu beobachten ist.

Es mag sich hier um einen thermodynamisch instabilen Zustand handeln, der durch starke kinetische Hemmungen (vermutlich Keimbildungshemmungen) aufrechterhalten wird.

Die Verbindungen stellen z. B. Derivate des an sich in sauren Kupferbädern bekannten Thiosemicarbacid dar; entscheidend ist dabei jedoch, daß es sich um aromatische N-Monosubstitutionsprodukte handelt.

Die S-Substitutionsprodukte des Isothiosemicarbacid zeigen praktisch keinerlei Wirkung, ebenso fallen die aromatischen und aliphatischen Disubstitutionsprodukte stark in der Wirkung ab, ferner auch aliphatische Monosubstitutionsprodukte, während gemischte aliphatisch-aromatische Derivate eine Zwischenstellung einnehmen. Die allgemeine Formel für diese Verbindung lautet damit:

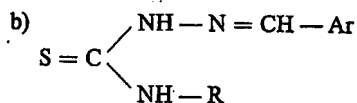


Ar = Phenyl-, Naphthyl-, Pyridyl-, die ihrerseits noch durch CH₃-, OH-, OCH₃-, OC₂H₅-, NH₂-, NHCH₃- oder NHC₂H₅-Gruppen substituiert sein können.

R = H bzw. aliphatischer Rest mit 1 bis 4 C-Atomen.

Hinzu kommt hier, daß die 1-arylsubstituierten Verbindungen den in den übrigen Stellungen, namentlich der 4-Stellung substituierten, in der Wirkung überlegen sind.

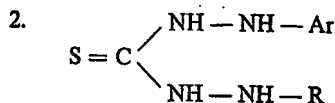
Es wurde außerdem gefunden, daß die Thiosemicarbazone aromatischer Aldehyde eine ähnlich gute Wirkung entfalten.



Ar = Phenyl-, Naphthyl-, Pyridyl-, die ihrerseits noch durch CH₃-, OH-, OCH₃-, OC₂H₅-Gruppen substituiert sein können.

R = H bzw. aliphatischer Rest mit 1 bis 4 C-Atomen.

Ebenfalls sehr gute Ergebnisse erhält man mit Derivaten des Thiocarbohydrazids, wobei wiederum die Monoarylverbindungen sich durch besonderen Effekt auszeichnen.

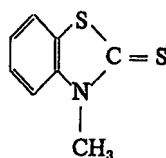


Ar = Phenyl-, Naphthyl-, Pyridyl-, die ihrerseits noch durch CH₃-, OH-, OCH₃-, OC₂H₅-, NH₂-, NHCH₃- oder NHC₂H₅-Gruppen substituiert sein können.

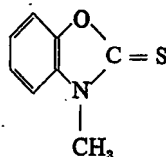
R = H bzw. aliphatischer Rest mit 1 bis 4 C-Atomen.

Das sich mit der Kombination eines Arylrestes mit einem doppelgebundenen zweifach negativen Schwefel über geeignete Brückenatome in sauren Kupferbädern besonders gute Effekte erzielen lassen, konnte auch mit folgenden Verbindungen erhärtet werden.

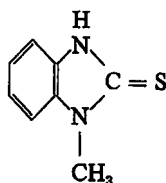
3. a) 3-Methylbenzthiazolin-2-thion



b) 3-Methylbenzoxazolin-2-thion



c) 3-Methylbenzimidazolin-2-thion

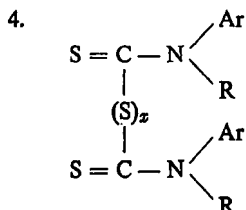


Hier gehören die Brückenatome einem Ringsystem an.

Wie weiter oben schon erwähnt, ist das Vorhandensein einer C-S-Doppelbindung erforderlich; so zeigt z. B. das 2-Merkaptobenzthiazol praktisch keine Wirkung, das sonst der unter 3. a) genannten Verbindung weitgehend analog ist.

Weitere Versuche zeigten, daß die absolute Zahl der aromatischen Substituenten im Molekül nicht entscheidend ist, sondern das Verhältnis zu der vorhandenen Anzahl an > C = S-Gruppen.

Der Erfinder konnte nämlich mit folgenden Verbindungstypen ausgezeichnete Glanz- und Einebnungseffekte erzielen:



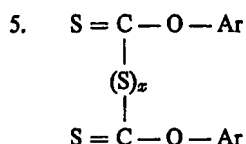
Thiuram-mono- und -polysulfide

Ar = Phenyl-, Naphthyl-, Pyridyl-, die ihrerseits noch durch CH_3 -, OH -, OCH_3 -, OC_2H_5 -Gruppen substituiert sein können.

R = H bzw. aliphatischer Rest mit 1 bis 4 C-Atomen.

x = bevorzugt gleich 1 bis 2.

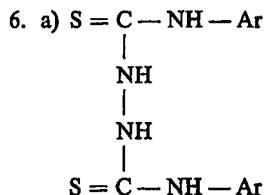
Rein aliphatisch substituierte Verbindungen zeigen hier, wie nach dem bisher Gesagten zu erwarten, praktisch keine Wirkung.



Dixanthogen-mono- und -polysulfide

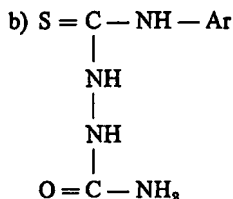
Ar = Phenyl-, Naphthyl-, Pyridyl-, die ihrerseits noch durch CH_3 -, OH -, OCH_3 -, OC_2H_5 -Gruppen substituiert sein können.

x = bevorzugt gleich 1 bis 2.



Hydrazindithiocarbonamide

Ar = Phenyl-, Naphthyl-, Pyridyl-, die ihrerseits noch durch CH_3 -, OH -, OCH_3 -, OC_2H_5 -Gruppen substituiert sein können.



Hydrazinmonothiodicarbonamide

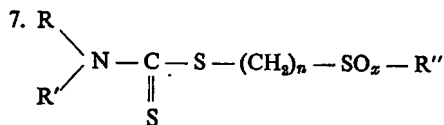
Ar = Phenyl-, Naphthyl-, Pyridyl-, die ihrerseits noch durch CH_3 -, OH -, OCH_3 -, OC_2H_5 -Gruppen substituiert sein können.

Der Erfinder glaubt, mit diesen ausführlichen Darlegungen gezeigt zu haben, daß einmal eine ausge-

sprochene Wasserlöslichkeit der in sauren Kupferbädern verwendeten Glanzsubstanzen nicht erforderlich, ja in vielen Fällen gar nicht erwünscht ist. Die in Wasser besser löslichen Substanzen zeigten sich praktisch durchweg den hier beschriebenen Verbindungen unterlegen.

Es wurde außerdem gezeigt, daß der erfinderische Gedanke nicht in der Anwendung von reinen Schwefelverbindungen an sich liegt, sondern in der Kombination des zweifachen negativen doppeltgebundenen Schwefelatoms mit aromatischen Resten im Verhältnis 1:1.

Ferner wurde nun eine weitere Gruppe von Verbindungen gefunden, die zusammen mit den obengenannten erfindungsgemäßen Substanzen zur Erzielung der beschriebenen Spiegelglanz- und Einebnungseffekte ganz besonders geeignet ist. Dabei handelt es sich um Derivate von Sulfonen und Sulfoxyden der folgenden allgemeinen Formel:



Mit R und R' = H, Alkyl und Oxyalkyl mit C1 bis C4,

R'' = Alkyl und Oxyalkyl mit C1 bis C4,

x = 1 bis 2 und n = 1 bis 2,

wobei die Reste auch verzweigt und/oder durch Heteroatome substituiert sein können.

Zwar waren einerseits einfache Sulfone bzw. Sulfoxyde bekannt und andererseits Verbindungen des zweifach negativen Schwefels mit bestimmten wasserlöslich machenden Gruppen. Die unter 7 beanspruchten Substanzen stellen jedoch völlig neue, bisher nicht bekannte Typen von Verbindungen dar, deren entscheidendes Kennzeichen die Kombination von einfach und/oder doppelgebundenem zweifach negativem Schwefel mit einem 6fach positiven Schwefelatom, das einer nicht wasserlöslich machenden Gruppe angehört, darstellt.

Damit ist gezeigt, daß auch bei dieser Verbindungsklasse das Kriterium einer ausgesprochenen Wasserlöslichkeit nicht entscheidend ist.

Zusätzlich zur Kombination der Verbindungen der Typen 1 bis 6 mit den Substanzen vom Typ 7 erwies sich noch die Anwendung von Stoffen als besonders vorteilhaft, die eine schwache Netzwirkung zeigen.

Es handelt sich dabei jedoch keineswegs um eine Anwendung von Netzmitteln im üblichen Sinne, sondern von der Seite dieser Substanzen wird ebenfalls ein großer Beitrag zu einer gleichmäßigen Hochglanzbildung geleistet; deshalb ist es verständlich, daß nur ein ganz bestimmter Verbindungstyp und auch hier nur eine begrenzte Gruppe von Substanzen anwendbar ist.

Sie stellen nichtionogene Produkte dar, wie sie durch Anlagerung von Äthylenoxyd an sogenannte Fettalkohole entstehen. Entsprechende Anlagerungsprodukte an Alkylphenole sind völlig ungeeignet.

Die aliphatische Kette besteht vorzugsweise aus 12 C-Atomen, jedoch sind hier gewisse Abweichungen möglich; der Polyglykolrest kann sich aus 15 bis 40 Äthylenoxydmolekülen aufbauen.

Beispiele

Als Kupfergrundbad kann in allen Fällen ein Elektrolyt folgender Zusammensetzung Verwendung finden:

210 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

60 g H_2SO_4

Der Chloridgehalt des Bades bewegt sich in den Grenzen von 20 bis 300 mg/l.

In der folgenden Tabelle ist, um die große Variationsbreite der angegebenen Substanzen zu demonstrieren, eine Zusammensetzung angegeben, die sich durch sehr große Einfachheit auszeichnet.

	1	2	3	4	5
$\text{N,N-Bis-}(\beta\text{-oxyäthyl})\text{-dithiocarbamidsäure-}\beta\text{-methyl-sulfonyläthylester}$	0,08*)	0,04	0,03	0,06	0,03
1-Phenylthiosemicarbacid	0,0006				
1-Phenylthiocarbohydrazid		0,001			
Di-(methylphenyl)-thiuramdisulfid			0,002		
3-Methylbenzthiazolin-2-thion				0,0015	
Pyridin-4-aldehyd-thiosemicarbazon					0,002
$\text{C}_{18}\text{-Alkohol-Äthylenoxyd-Addukt mit 20 Ätherbindungen}$...	2	1	4		
$\text{C}_{10}\text{-Alkohol-Äthylenoxyd-Addukt mit 16 Ätherbindungen}$...				2	4

*) Die Zahlen geben die Mengen in g/l an.

Patentansprüche:

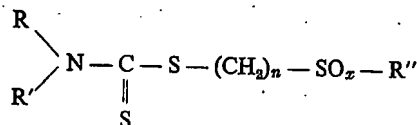
1. Saures Kupferbad zum galvanischen Abscheiden von hochglänzenden, eingeebneten Überzügen, dadurch gekennzeichnet, daß es in Wasser schwer lösliche Verbindungen in Mengen von 0,0002 bis 0,01 g/l enthält, die im Molekül C = S-Gruppen und Aryl- oder Aralkylreste im Verhältnis 1:1 aufweisen, wobei diese beiden Gruppen durch aneinandergebundene oder auch Bestandteile eines Ringsystems bildende Heteroatome getrennt sind, mit Ausnahme von arylsubstituierten Thioharnstoffen und am Stickstoffatom arylsubstituierten Rhodanien.

2. Saures Kupferbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es bei Vorhandensein von mehr als einer C = S- bzw. Arylgruppe solche Verbindungen enthält, bei denen die C = S-Gruppen durch Brückenatome über den Kohlenstoff verbunden sind, wobei als solche bevorzugt ein oder mehrere Heteroatome auftreten.

3. Saures Kupferbad nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es Verbindungen enthält, bei denen der Arylrest heterozyklischer Natur einschließlich der Isoform ist, wobei ein- oder zweigliedrige Ringsysteme auftreten, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffatome derart substituiert sein können, daß die Schwerlöslichkeit der Verbindung erhalten bleibt.

4. Saures Kupferbad nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich

Verbindungen der allgemeinen Formel



in einer Menge von 0,002 bis 0,4 g/l enthält, wobei R und R' ein Wasserstoffatom oder einen Alkyl- oder Oxyalkylrest mit einer Kohlenstoffkette von 1 bis 4 C-Atomen, R'' einen Alkylrest oder einen Oxyalkylrest mit einer Kohlenstoffkette von 1 bis 4 C-Atomen bedeuten und die Reste auch verzweigt und/oder durch Heteroatome substituiert sein können und x bzw. n gleich 1 bis 2 ist.

5. Saures Kupferbad nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Erhöhung der Glanzintensität und zur Verbreiterung des Glanzbereiches Anlagerungsprodukte von 15 bis 40 Mol Äthylenoxyd pro Mol unverzweigtem oder schwach verzweigtem aliphatischen Alkohol mit einer Kettenlänge von 8 bis 16 Kohlenstoffatomen in einer Menge von 0,1 bis 20 g/l enthält.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschrift Nr. 924 489;

deutsche Auslegeschrift Nr. 1 099 300;

deutsche Auslegeschrift D 12 765 VI/48a (bekanntgemacht am 31. 10. 1956);

USA.-Patentschriften Nr. 2 609 339, 2 563 360.